



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 49 333 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 199 49 333.2
⑳ Anmeldetag: 13. 10. 1999
㉑ Offenlegungstag: 19. 4. 2001

⑥ Int. Cl. 7:
C 09 K 19/06
C 07 C 69/75
C 07 C 69/753
C 07 C 69/76
C 07 C 69/96
C 07 C 69/62
C 07 C 43/192
C 07 C 43/225
C 07 C 25/18
G 09 F 9/35
G 02 F 1/137
C 07 D 319/06

DE 199 49 333 A 1

// C07C 255/50, 323/00

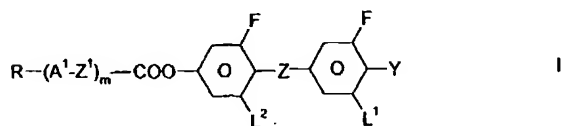
⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Heckmeier, Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE; Götz,
Achim, 64665 Alsbach-Hähnlein, DE; Schuler,
Brigitte, 63808 Haibach, DE; Pauluth, Detlef, Dr.,
64372 Ober-Ramstadt, DE; Bremer, Matthias, Dr.,
64295 Darmstadt, DE; Krause, Joachim, Dr., 64807
Dieburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Esterverbindungen und deren Verwendung in flüssigkristallinen Medien

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I sowie ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält,
worin
R, A¹, Z¹, Y, Z, L¹, L² und m die Anspruch 1 angegebenen
Bedeutungen haben.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Ester und deren Verwendung in einem flüssigkristallinen Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

5 Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedrige Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast
15 ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d. h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die
20 elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d. h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modular-
35 te Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z. B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

40 Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bild Darstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, daß je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

45 Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d. h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z. B. Taschenfernseher) oder für hochin-
50 formative Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKI-GUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984; A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984; Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after Image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs-)Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen
65 aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

Neben Flüssigkristallanzeigen, die eine Hintergrundbeleuchtung verwenden, also transmissiv und gegebenenfalls transflektiv betrieben werden, sind besonders auch reflektive Flüssigkristallanzeigen interessant. Diese reflektiven Flüssigkristallanzeigen benutzen das Umgebungslicht zur Informationsdarstellung. Somit verbrauchen sie wesentlich weni-

ger Energie als hintergrundbeleuchtete Flüssigkristallanzeigen mit entsprechender Größe und Auflösung. Da der TN-Effekt durch einen sehr guten Kontrast gekennzeichnet ist, sind derartige reflektive Anzeigen auch bei hellen Umgebungsverhältnissen noch gut abzulesen. Dies ist bereits von einfachen reflektiven TN-Anzeigen, wie sie in z. B. Armbanduhren und Taschenrechnern verwendet werden, bekannt. Jedoch ist das Prinzip auch auf hochwertige, höher auflösende Aktiv-Matrix angesteuerte Anzeigen wie z. B. TFT-Displays anwendbar. Hier ist wie bereits bei den allgemeinen üblichen transmissiven TFT-TN-Anzeigen die Verwendung von Flüssigkristallen mit niedriger Doppelbrechung (Δn) nötig, um eine geringe optische Verzögerung ($d \cdot \Delta n$) zu erreichen. Diese geringe optische Verzögerung führt zu einer meist akzeptablen geringen Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes (vgl. DE 30 22 818). Bei reflektiven Anzeigen ist die Verwendung von Flüssigkristallen mit kleiner Doppelbrechung noch wichtiger als bei transmissiven Anzeigen, da bei reflektiven Anzeigen die effektive Schichtdicke, die das Licht durchquert, ungefähr doppelt so groß ist wie bei transmissiven Anzeigen mit derselben Schichtdicke.

Vorteile von reflektiven Anzeigen gegenüber transmissiven Anzeigen sind neben dem geringeren Leistungsverbrauch (keine Hintergrundbeleuchtung nötig) die Platzersparnis, die zu einer sehr geringen Bautiefe führt und die Verminderung von Problemen durch Temperaturgradienten durch unterschiedliche Aufheizung durch die Hintergrundbeleuchtung.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)
- niedrige Schwellen-(Ansteuer-)spannung
- niedrige Doppelbrechung für verbesserten Beobachtungswinkelbereich.

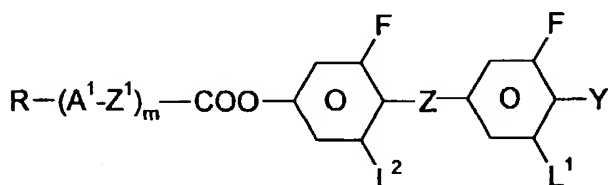
Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smek-tisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Medien für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen, insbesondere für reflektive MFK-Anzeigen, bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet. Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich insbesondere durch ihr ausgezeichnetes Tieftemperaturverhalten aus.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, $\text{---}\text{CO---}$, ---COO--- , ---OCO--- oder ---OCOO--- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A¹

- (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- (b) 1,4-Phenylene- rest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- (c) 1,4-Cyclohexenylene- rest,
- (d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a), (b) und (c) ein- oder mehrfach durch CN oder Fluor substituiert sein können,
Z und Z¹ jeweils unabhängig voneinander -COO-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C₂H₄-, -CH=CH-, -CF₂O-, -OCF₂-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -CH=CHC₂H₄-, -C₂F₄- oder eine Einfachbindung,
L¹ oder L² jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Y F, Cl, CN oder mit ein oder mehreren Halogenatomen substituierter Alkyl- oder Alkoxyrest, mit 1 bis 6 C-Atomen worin auch ein oder mehrere CH₂ Gruppen durch -O- oder -CH=CH- ersetzt sein können, so daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

m 1 oder 2

5 bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind, besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

15 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin Z eine Einfachbindung ist.

Y bedeutet vorzugsweise F, Cl, CN, CF₃, CF₂H, OCF₃, OCF₂H, OCFHCF₃, OCFHCH₂F, OCFHC₂H₅, OCF₂CH₃, OCF₂CH₂F, OCF₂CHF₂, OCF₂CF₂CF₂H, OCF₂CF₂CH₂F, OCFHCF₂CF₃, OCFHCF₂CHF₂, OCFHCFHCF₃, OCH₂CF₂CF₃, OCF₂CF₂CF₃, OCF₂CFHCH₂F, OCF₂CH₂CHF₂, OCFHCF₂CHF₂, OCFHCFHCH₂F, OCFHCH₂CF₃, OCH₂CFHCF₃, OCH₂CF₂CHF₂, OCF₂CFHCH₃, OCF₂CH₂CHF₂, OCFHCF₂CH₃, OCFHCFHCHF₂, OCFHCH₂CF₃, OCH₂CF₂CHF₂, OCH₂CFHCHF₂, OCF₂CH₂CH₃, OCFHCFHGH₃, OCFHCH₂CHF₂, OCH₂CF₂CH₃, OCH₂CFHCHF₂, OCH₂CH₂CHF₂, OCH₂CH₂CH₃, OCH₂CFHCH₃, OCH₂CH₂CHF₂, OCCIFCF₃, OCCIFCCF₂, OCCIFCHF₂, OCFHCCl₂F, OCCIFCHF₂, OCCIFCCF₂, OCF₂CHCl₂, OCF₂CHCl₂, OCF₂CCl₂F, OCF₂CCl₂H, OCF₂CCl₂F, OCF₂CF₂CCl₂F, OCF₂CF₂CCl₂F, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCF₂CHF₂, OCCIFCF₂CCl₂F, OCCIFCFHCF₃, OCCIFCCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₃, OCF₂CCl₂CHF₂, OCF₂CF₂CCl₂F, OCF₂CCl₂CHF₂, OCF₂CH₂CCl₂F, OCCIFCF₂CH₃, OCF₂CCl₂CHF₂, OCF₂CCl₂CH₃, OCF₂CFHCCl₂H, OCF₂CCl₂CFH₂, OCF₂CH₂CCl₂F, OCCIFCF₂CH₃, OCFHCF₂CCl₂H, OCCIFCCF₂CHF₂, OCFHCFHCCl₂F, OCCIFCH₂CF₃, OCFHCCl₂CF₃, OCCl₂CF₂CFH₂, OCH₂CF₂CCl₂F, OCCl₂CFHCF₂H, OCCl₂CFHCF₂H, OCF₂CCl₂CFH₂, OCF₂CH₂CCl₂F, OCCIFCF₂CH₃, OCF₂CCl₂CFH₂, OCFHCFHCCl₂F, OCCIFCH₂CF₃, OCFHCCl₂CF₃, OCCl₂CF₂CFH₂, OCH₂CF₂CCl₂F, OCCl₂CFHCF₂H, OCCl₂CFHCF₂H, OCF₂CCl₂CFH₂, OCF₂CH₂CCl₂H, OCCIFCFHCH₃, OCF₂CCl₂CFH₂, OCCIFCH₂CFH₂, OCFHCFHCCl₂F, OCCl₂CF₂CH₃, OCH₂CF₂CCl₂H, OCCl₂CFHCF₂H, OCCl₂CFHCF₂H, OCH₂CCl₂CF₂H, OCCIFCH₂CH₃, OCFHCH₂CCl₂H, OCCl₂CFHCCl₂H, OCH₂CFHCCl₂H, OCCl₂CH₂CF₂H, OCH₂CCl₂CF₂H, CH=CF₂, OCH=CF₂, CF=CF₂, OCF=CF₂, CF=CHF, OCF=CHF, CH=CHF, OCH=CHF insbesondere F, Cl, CN, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCHF₂, OCFHCF₃, OCFHCHF₂, OCFHCHF₂, OCF₂CH₃, OCF₂CHF₂, OCF₂CHF₂, OCF₂CF₂CHF₂, OCF₂CF₂CHF₂, OCFHCF₂CF₃, OCFHCF₂CHF₂, OCF₂CF₂CF₃, OCF₂CF₂CCl₂F, OCCIFCF₂CF₃ oder CH=CHF₂.

m ist vorzugsweise 1. A¹ bedeutet vorzugsweise einen 1,4-Cyclohexylenrest, ferner einen Phenylrest, der ein- oder zweimal fluoriert sein kann.

Falls R einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxyethyl, 3-Propionyloxyethyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxyononyl, 10-Acryloyloxydeacyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxyononyl.

Falls R einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF₃ ist in beliebiger Position.

Falls R einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

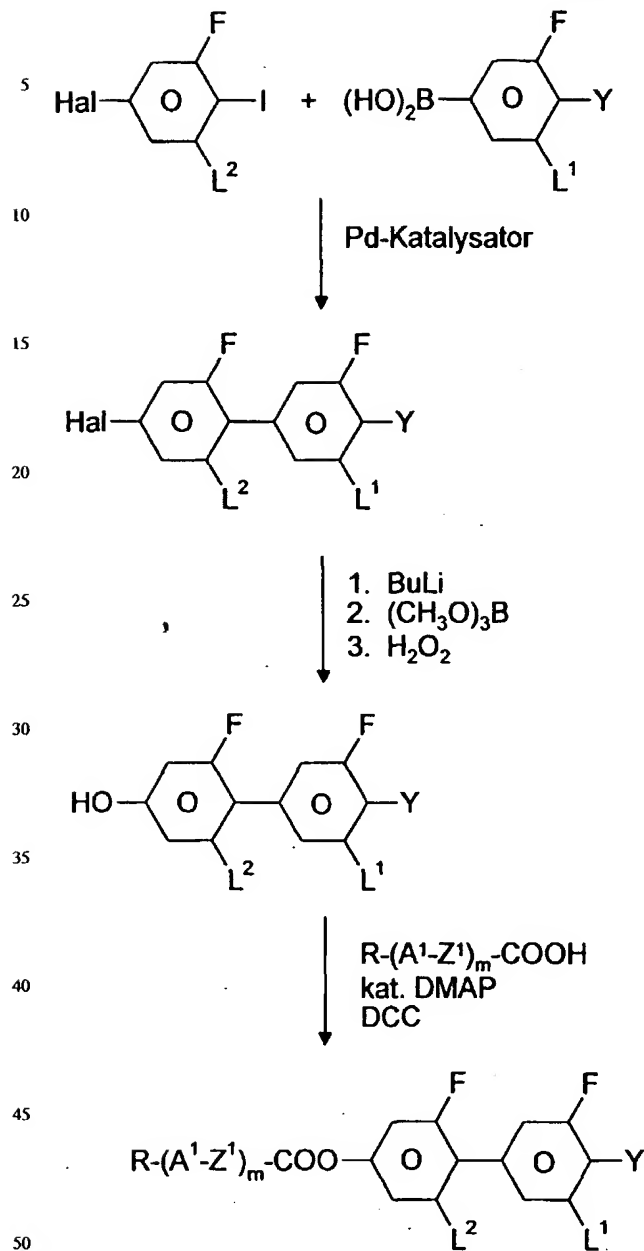
Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

Falls R einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxyethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxypentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxyoctyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen. Weiterhin können die Verbindungen der Formel I, wie in der EP 0 334 911 B1 beschrieben, hergestellt werden.

Schema



Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und optischer Anisotropie und Schwellenspannung übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur und gleichzeitig einer niedrigen Schwellenspannung konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Flüssigkristallmischungen, wie z. B. MLC-6476 und MLC-6625 (Merck KGaA, Darmstadt, BRD) weisen zwar vergleichbare Klärpunkte und Tieftemperaturstabilitäten auf, sie haben jedoch sowohl viel höhere Δn -Werte von ca. 0,075 als auch viel höhere Schwellenspannungen von ca. $\geq 1,7$ V.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es unter Beibehaltung der nematischen Phase bis -20°C und bevorzugt bis -30°C , besonders bevorzugt bis -40°C , Klärpunkte oberhalb 70°C , vorzugsweise oberhalb 80°C , besonders bevorzugt oberhalb 90°C , gleichzeitig Doppelbrechungen von $\leq 0,100$, vorzugsweise $\leq 0,095$, insbe-

sondere $\leq 0,090$ und eine niedrige Schwellenspannung zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MFK-Anzeigen, insbesondere reflektive MFK-Anzeigen, erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen bei 1,9 V, vorzugsweise unterhalb 1,7 V, besonders bevorzugt $\leq 1,5$ V. Insbesondere reflektive MFK-Mischungen zeichnen sich durch TN-Schwellen von $< 1,5$ V aus.

Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z. B. oberhalb 110°C) bei niedrigeren dielektrischen Anisotropiewerten und somit höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei höheren dielektrischen Anisotropiewerten (z. B. > 12) und somit niedrigeren Schwellenspannungen (z. B. $< 1,5$ V) unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C. H. Gooch und H. A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C. H. Gooch und H. A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z. B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen. Die Anforderungen an reflektive MFK-Anzeigen wurden z. B. im Digest of Technical Papers, SID Symposium 1998 aufgezeigt.

Die Rotationsviskosität v_1 , bei 20°C ist vorzugsweise $< 150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, besonders bevorzugt $< 120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90° , insbesondere mindestens 100° . Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis $+80^{\circ}$.

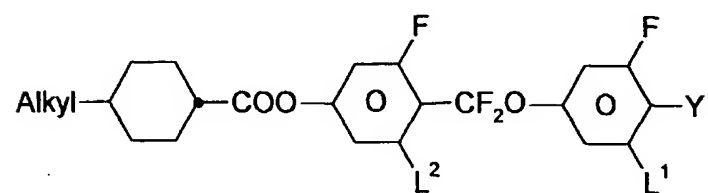
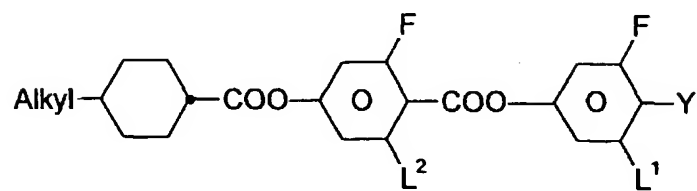
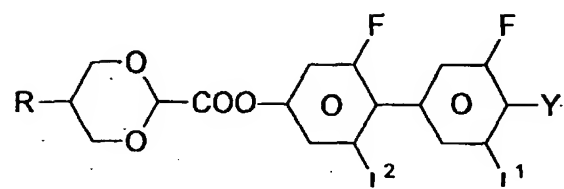
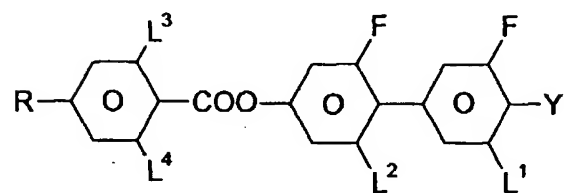
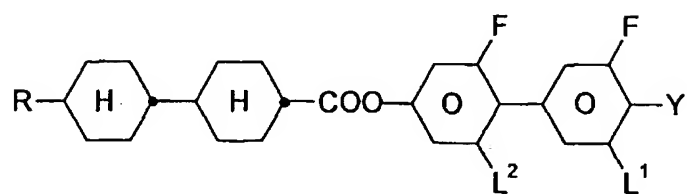
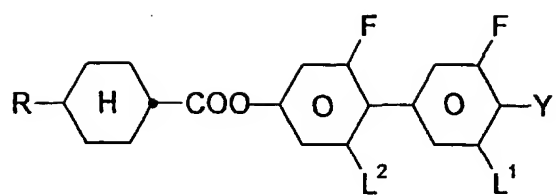
Messungen des "Capacity Holding-Ratio" auch "Voltage Holding Ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine ausreichende HR für MFK-Anzeigen aufweisen.

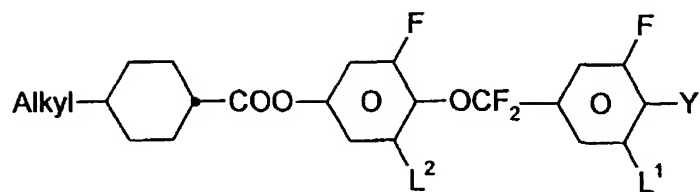
Vorzugsweise erhalten die erfindungsgemäßen Medien mehrere (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d. h. der Anteil dieser Verbindungen ist 5-50%, vorzugsweise 5-40% und besonders bevorzugt im Bereich von 5-35%.

Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XVIII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

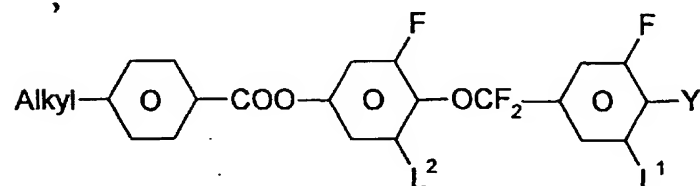
- Mischungen enthaltend ein oder mehrere Verbindungen der Formeln Ia bis Ih:





Ig

5



Ih

10

15

worin

L¹ oder L² jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

20

– In den Verbindungen der Formel I und der Unterformeln Ia bis Ih ist R vorzugsweise ein geradkettiger Alkylrest mit 1–8 C-Atomen oder ein 1-E- bzw. 3-E-Alkenylrest mit 2–8 C-Atomen;

– Das erfindungsgemäße Medium enthält vorzugsweise ein oder mehrere Verbindungen der Formeln Ia, Ib und/oder Ic;

– Das Medium enthält neben ein oder mehreren Verbindungen der Formel I eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis XI:

30

35

40

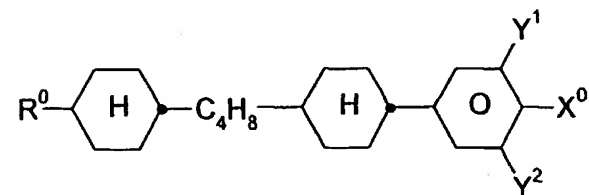
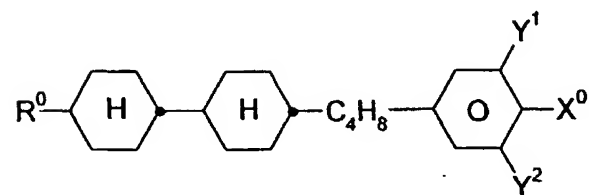
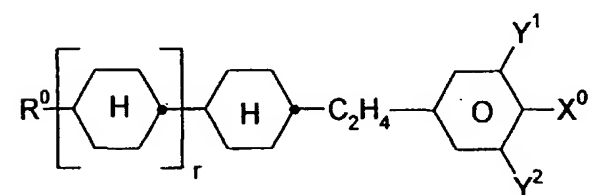
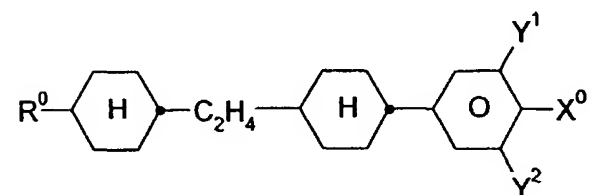
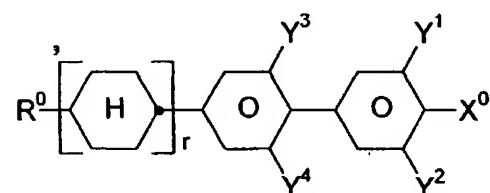
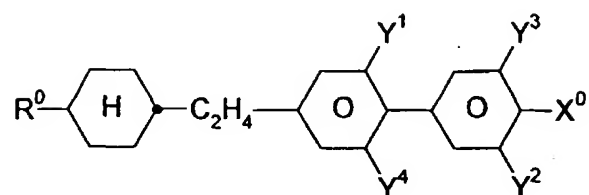
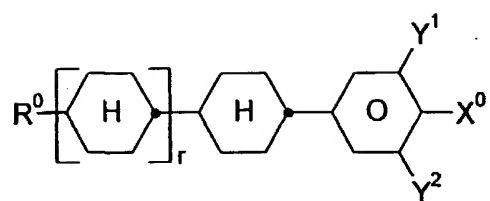
45

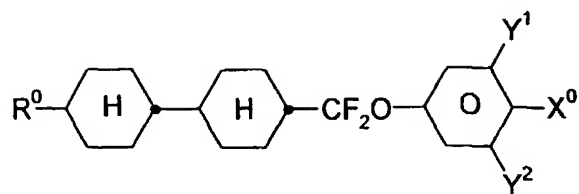
50

55

60

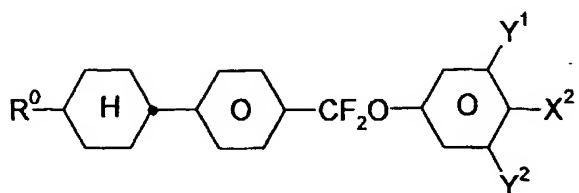
65





IX

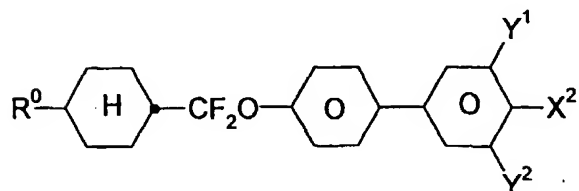
5



X

10

15



XI

20

25

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 : n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen;

X^0 : F, Cl, halogeniertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, oder halogeniertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen; 30

Y^1 und Y^2 : jeweils unabhängig voneinander H oder F;

r: 0 oder 1,

– Das Medium enthält vorzugsweise zwei, drei, vier oder fünf Verbindungen der Formel II;

– Das Medium enthält vorzugsweise ein oder mehrere Verbindungen der Formeln IIa bis IIh; 35

35

40

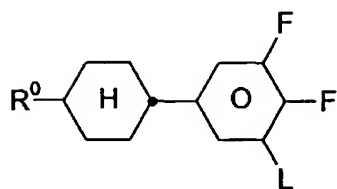
45

50

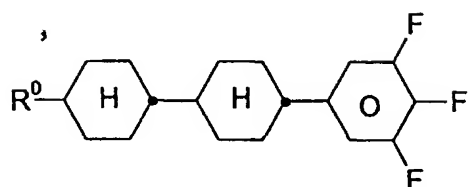
55

60

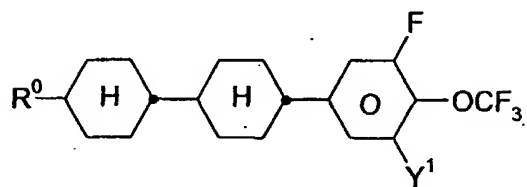
65



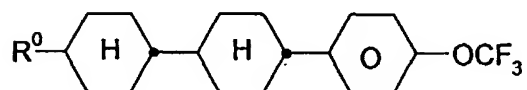
IIa



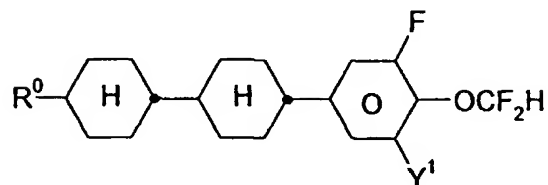
IIb



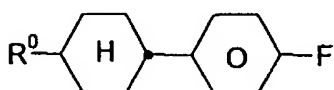
IIc



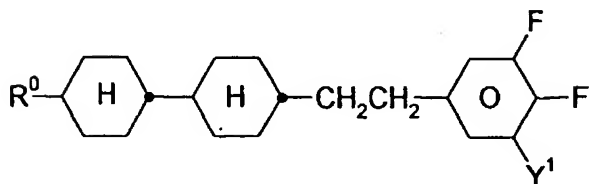
IIId



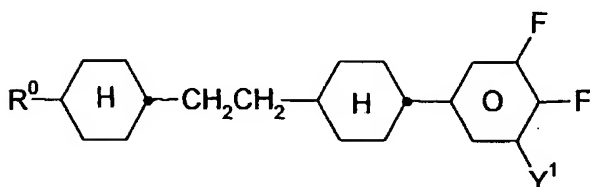
IIe



IIIf



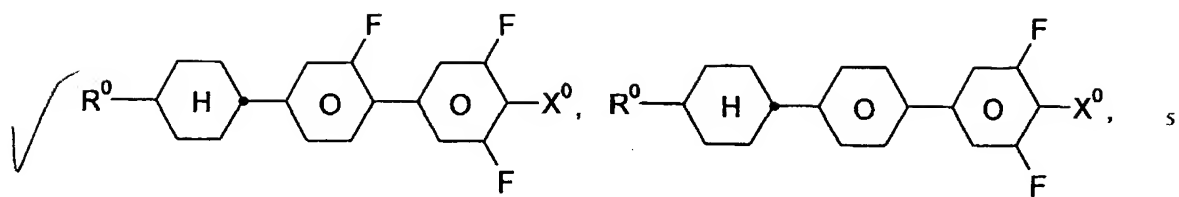
IIg



IIh

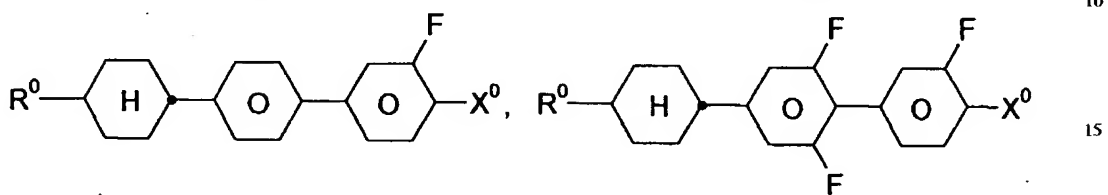
65

worin
 R^0 und Y^1 die oben angegebene Bedeutung haben
 - Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise



IVa

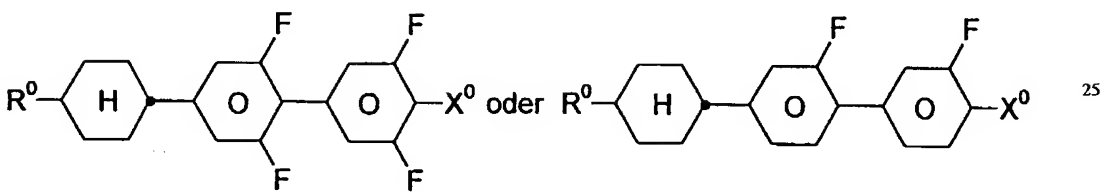
IVb



IVc

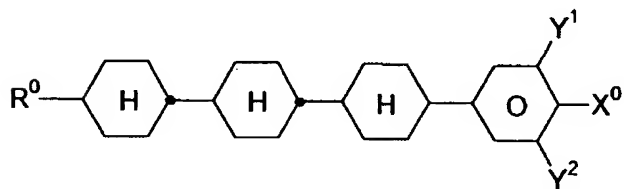
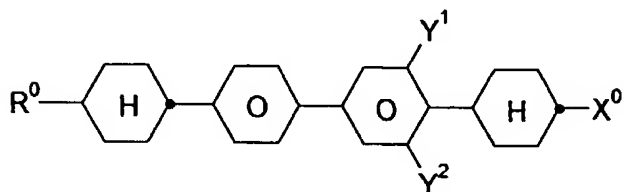
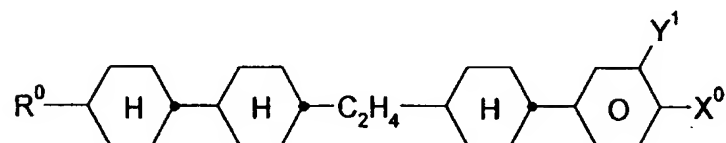
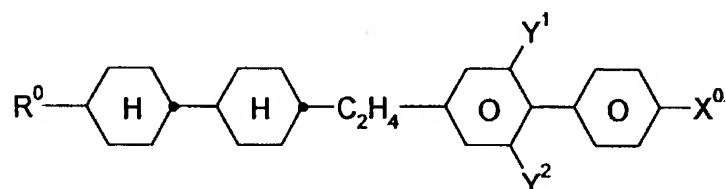
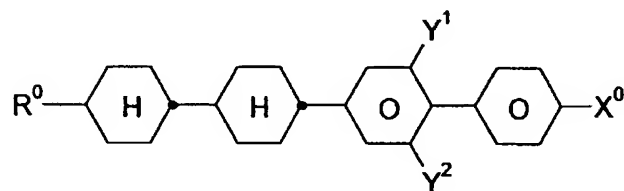
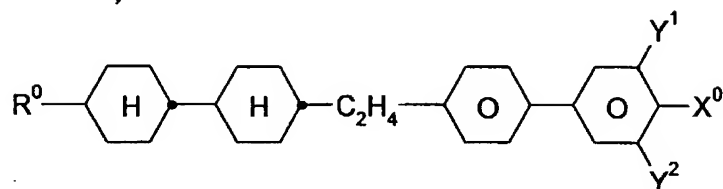
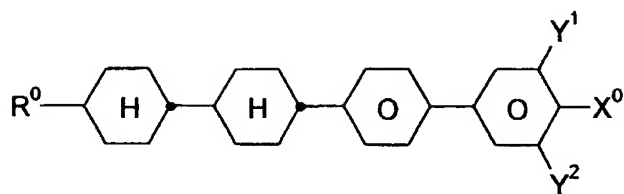
IVd

oder



IVe

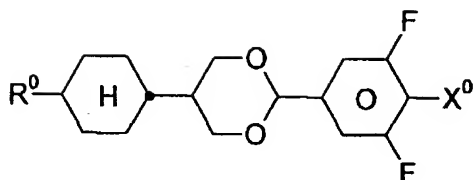
– Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XII bis XVIII:



60

worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben. Vorzugsweise bedeutet X^0 F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$. R^0 ist vorzugsweise Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen.

– Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel

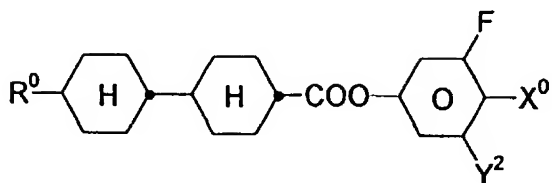


5

worin R^0 und X^0 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

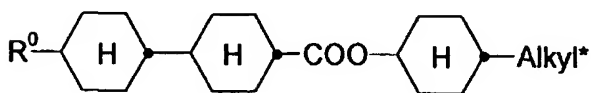
– Das Medium enthält zusätzlich ein oder mehrere Ester-Verbindungen der Formeln E1 bis E5:

10



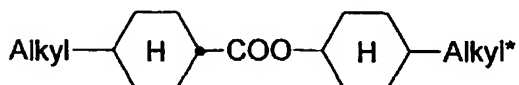
E1

15



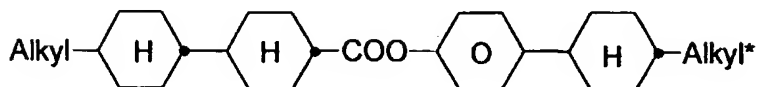
E2

20



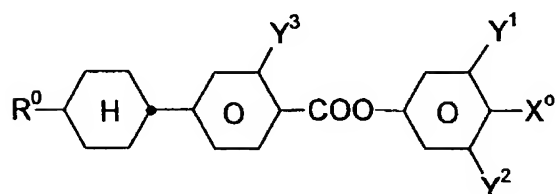
E3

25



E4

30



E5

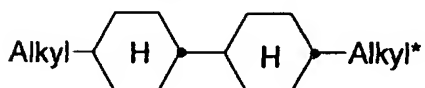
35

40

worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

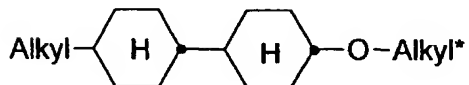
– Medium enthält zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen der Formeln Xa bis Xd:

45



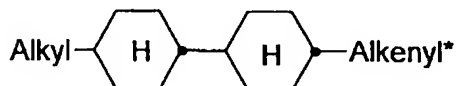
Xa

50



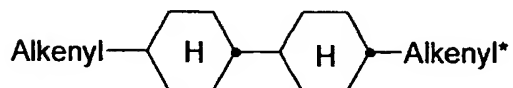
Xb

55



Xc

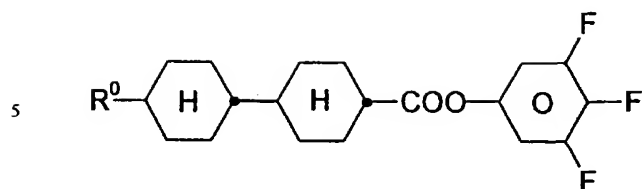
60



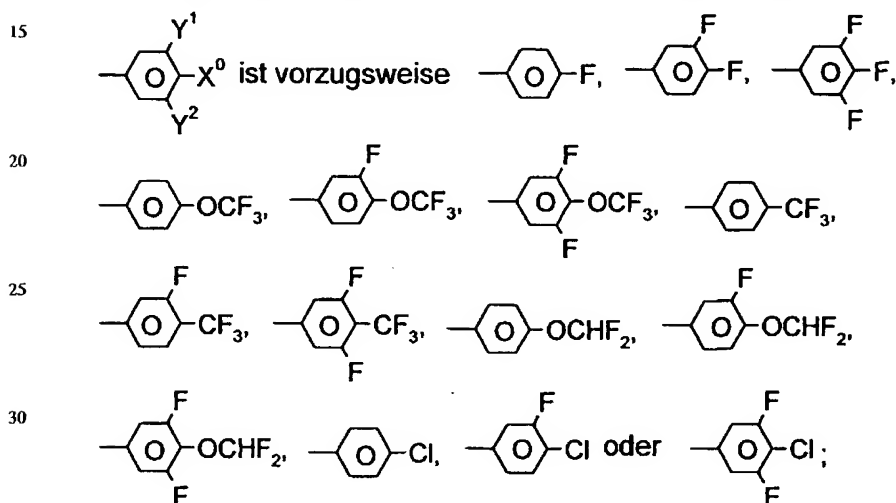
Xd

– Medium enthält ein oder mehrere Verbindungen der Formel E1a,

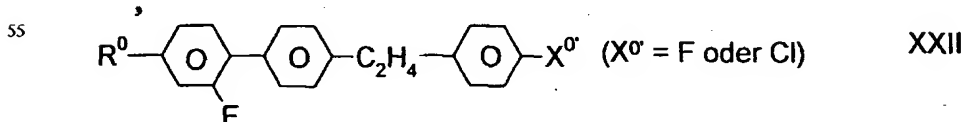
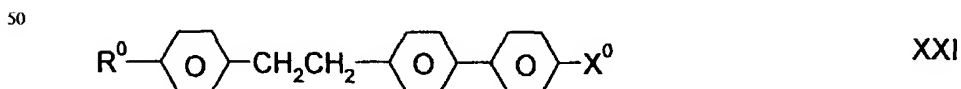
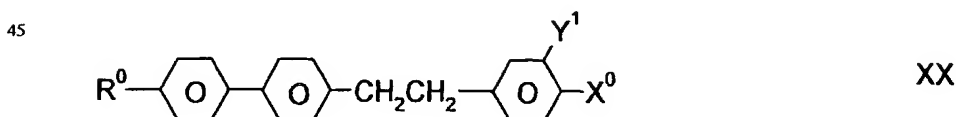
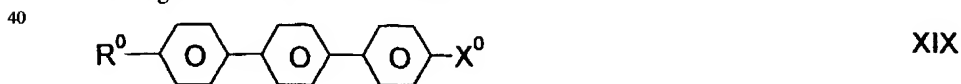
65



- 10
- worin R^0 die oben angegebene Bedeutung hat;
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis XI zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%;
 - Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 5 bis 50 Gew.-%;
 - Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis XI im Gesamtgemisch beträgt 20 bis 80 Gew.-%;



- 35
- Das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X oder XI;
 - R^0 ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen;
 - Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis XI;
 - Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XIX bis XXII:



- 60
- worin R^0 und X^0 die oben angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylenringe durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.
- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV + V + VI + VII + VIII + IX + X + XI) ist vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1.
 - Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XVIII.
- 65
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln Xa bis Xd beträgt im Gesamtgemisch 3-45 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-%, insbesondere 5-30 Gew.-%.
 - Der Anteil der Verbindungen der Formel E1 beträgt im Gesamtgemisch 10-60 Gew.-%, vorzugsweise

10-45 Gew.-%, insbesondere 15-40 Gew.-%.

- Der Anteil der Verbindungen der Formeln E2 und/oder E3 im Gesamtgemisch beträgt 1-30 Gew.-%, vorzugsweise 3-20 Gew.-% und insbesondere 3-15 Gew.-%.

- Der Anteil der Verbindungen der Formel E4 ist vorzugsweise ≤ 20 Gew.-%, insbesondere ≤ 10 Gew.-%.

Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X und/oder XI zu einer Erniedrigung der Schwellenspannung und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität drastisch verbessert wird. Bevorzugt sind insbesondere Mischungen, die neben ein, zwei, drei, vier oder mehr Verbindungen der Formel I ein, zwei, drei oder vier Verbindungen der Formel IV enthalten, insbesondere Verbindungen der Formel IVa, worin X^0 F oder OCF_3 bedeutet.

Die Verbindungen der Formeln I bis XI sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

Der Ausdruck "Alkyl" bzw. "Alkyl*" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkenyl" bzw. "Alkenyl*" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl, C_5 - C_7 -4-Alkenyl, C_6 - C_7 -5-Alkenyl und C_7 -6-Alkenyl, insbesondere C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl und C_5 - C_7 -4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigen Fluor, d. h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R^0 und X^0 können die Schaltzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI + VII + VIII + IX + X + XI hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X und/oder XI und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XVIII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Schaltzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XVIII ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis XI (vorzugsweise II, III und/oder IV, insbesondere IVa), worin X^0 F, OCF_3 , $OCHF_2$, F, $OCH=CF_2$, $OCF=CF_2$ oder OCF_2-CF_2H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I und der Formel IVa zeichnen sich durch ihre niedrigen Schwellenspannungen aus.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen STN- bzw. MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM und ganz besonders reflektive Anzeigen.

Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation. Weiterhin ist es möglich die Mischungen auf andere herkömmliche Arten, z. B. durch Verwendungen von Vormischungen, z. B. Homologen-Mischungen oder unter Verwendung von sogenannten "Multi-Bottle"-Systemen herzustellen.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15%, vorzugsweise 0-10%, pleochroitische Farbstoffe und/oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Die einzelnen zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,01 bis 6%, bevorzugt von 0,1 bis 3% eingesetzt. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen also der flüssigkristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_C eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen

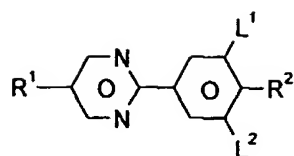
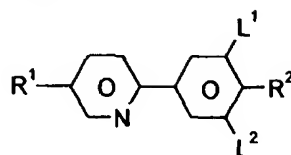
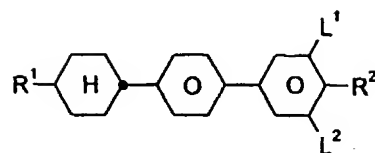
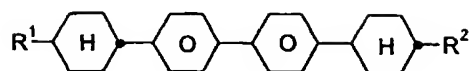
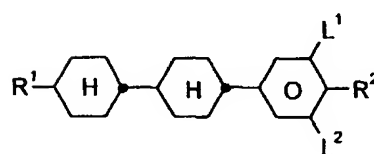
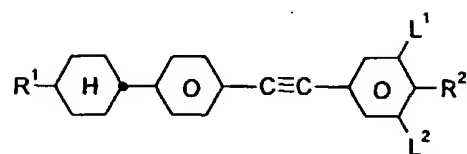
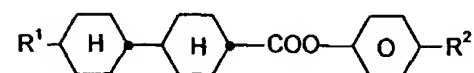
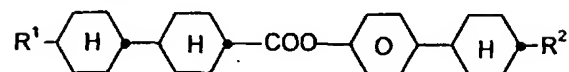
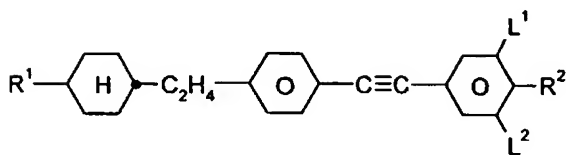
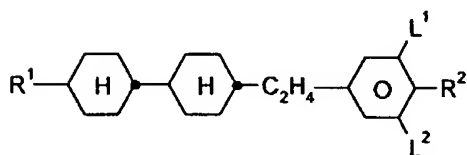
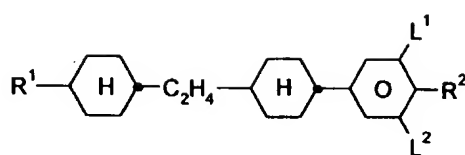
DE 199 49 333 A 1

durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 .

5	Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2	R^1	R^2	L^1	L^2
10	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
	nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
15	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
20	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
	nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
25	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
	nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
30	nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	H	H
35	nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H
	rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
	V-T	$CH_2=CH$	CF ₃	H	H
40	V2-T	$CH_2-CH-C_2H_4$	CF ₃	H	H
	1V-OT	$CH_3-CH=CH$	OCF ₃	H	H
45	rEsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
	nAm	C_nH_{2n+1}	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H
	nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH_2CF_2H	F	F

Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A

**PYP****PYRP****BCH****CBC****CCH****CCP****CPTP****CP****CCPC****CEPTP****ECCP****CECP**

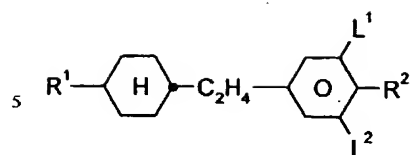
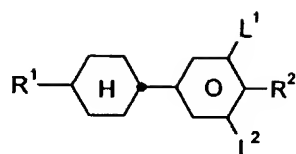
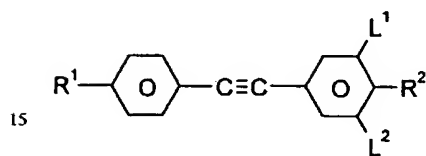
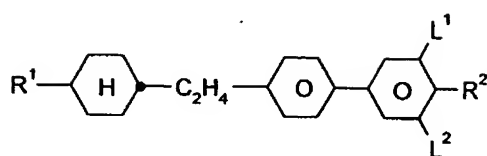
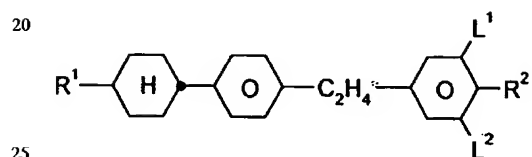
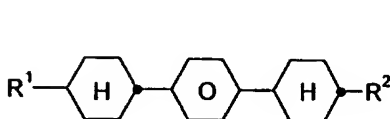
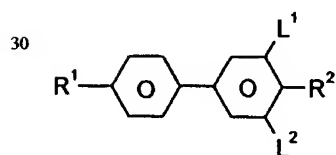
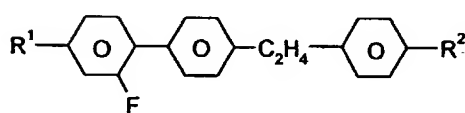
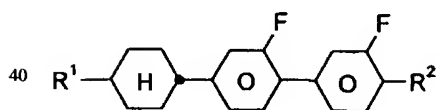
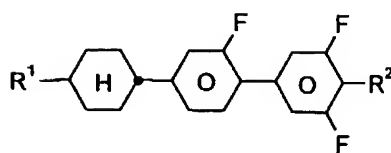
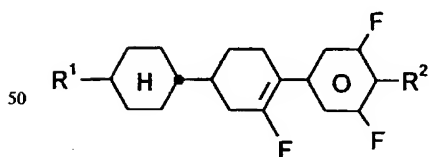
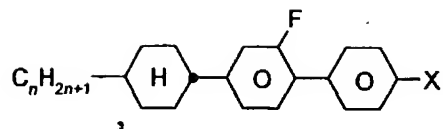
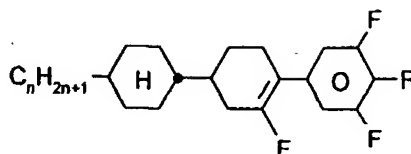
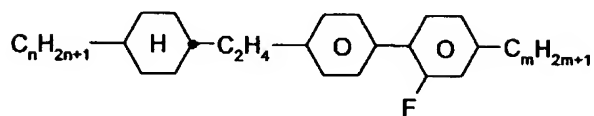
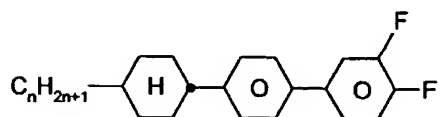
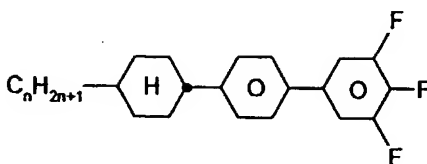
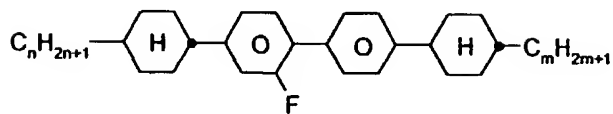
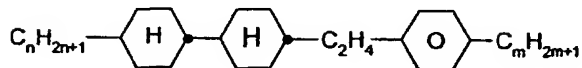
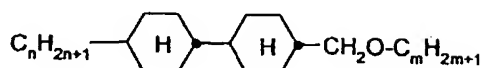
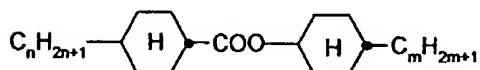
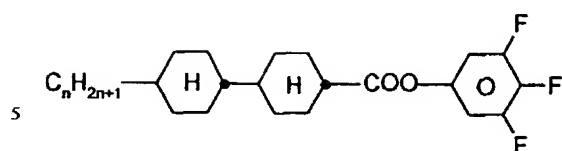
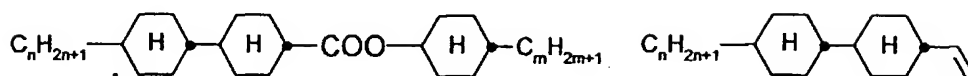
**EPCH****PCH****PTP****BECH****EBCH****CPC****B****FET-nF****CGG****CGU****CFU**

Tabelle B

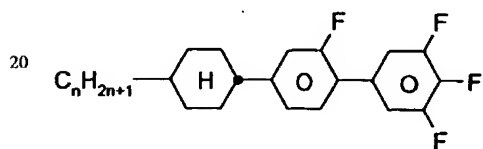
**BCH-n.Fm****CFU-n-F****Inm****BCH-nF.F****BCH-nF.F.F****CBC-nmF****ECCP-nm****CCH-n1EM****OS-nm**

**CCZU-n-F**

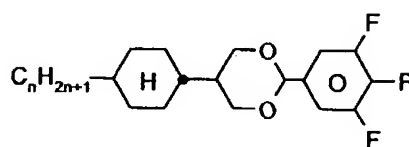
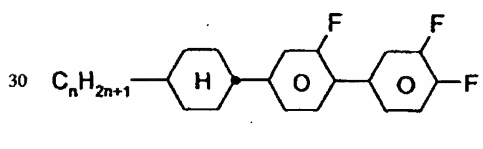
10



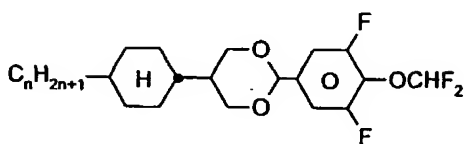
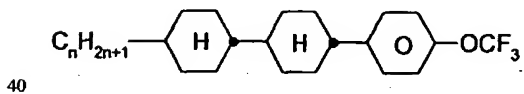
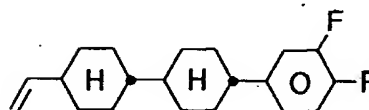
15

CH-nm**CC-n-V**

25

CGU-n-F**CDU-n-F**

35

CGG-n-F**CDU-n-OD****CCP-nOCF₃****CCG-V-F**

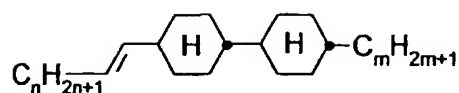
45

50

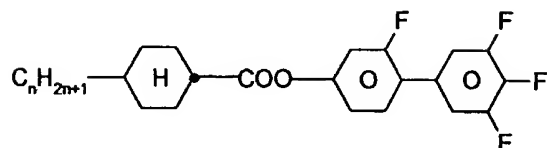
55

60

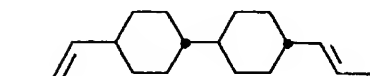
65



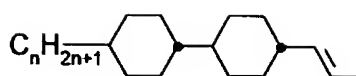
CC-nV-m



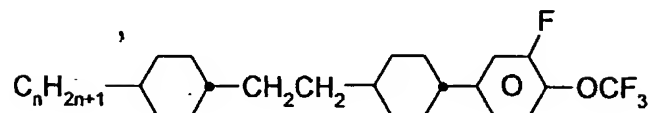
CZGU-n-F



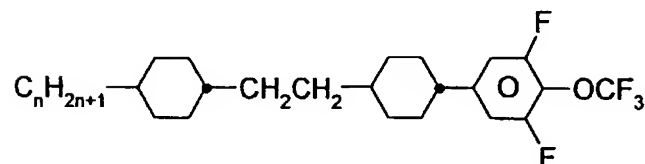
CC-1V-V1



CC-n-V1



CECG-n-OT

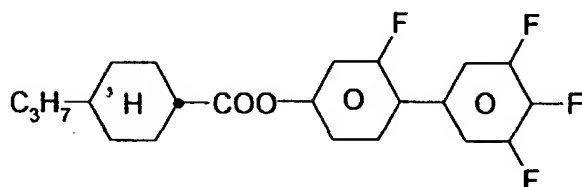


CECU-n-OT

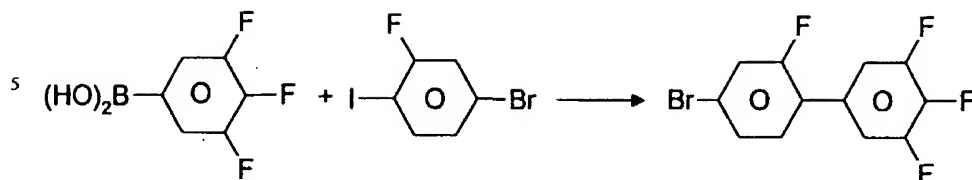
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Die optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Fließviskosität η_{20} (mm²/sec) und die Rotationsviskosität γ_1 (mPa · s) wurden jeweils bei 20°C bestimmt.

V_{10} bezeichnet die Spannung für 10% Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem zweifachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d. h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Beispiel 1

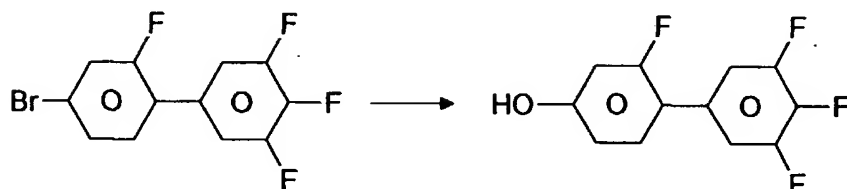


Schritt 1.1

A

1,350 mol 3,4,5-Trifluorphenylboronsäure, 1,400 mol 1-Brom-3-fluor-4-iodbenzol, 0,08 mol Palladium(II)acetat, 0,012 mol Triphenylphosphin in 212-Propanol werden über Nacht unter N₂ am Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit Wasser und saugt über Celite ab. Das Filtrat wird wie üblich aufgearbeitet.

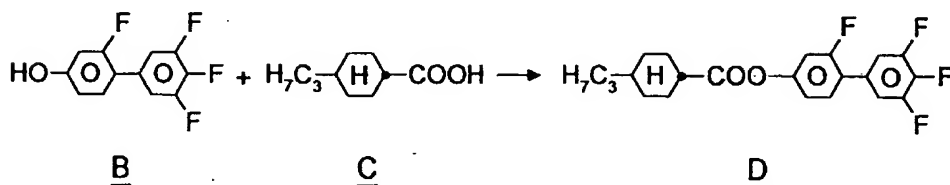
Schritt 1.2

AB

0,538 mol A werden in 1 l Diethylether gelöst und bei -70°C werden zu der Lösung 340 ml BuLi (15%ige Lösung in n-Hexan) zugegeben. Man rührt 0,5 h vor der Zugabe von 0,541 mol Trimethylborat. Das Reaktionsgemisch läßt man von -70°C auf -15°C erwärmen und versetzt mit 70 ml Eisessig und 100 ml Wasser. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf 30°C erwärmen, tropft 140 ml H₂O₂ hinzu, wobei die Temperatur auf 30-40°C gehalten wird. Zur vollständigen Oxidation wird das Reaktionsgemisch weitere 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mehrfach mit einer gesättigten Ammoniumeisen(II)sulfatlösung extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Methyl-tert.butylether gewaschen. Zuletzt werden die vereinigten organischen Phasen noch einmal mit Ammoniumeisen(II)sulfatlösung gewaschen, bevor sie wie üblich aufgearbeitet werden. Smp.: 82°C

NMR (CDCl₃): δ = 5,65 (s, 1H), δ = 6,7 (m, 2H), δ = 7,10 (m, 2H), δ = 7,25 (m, 1H).

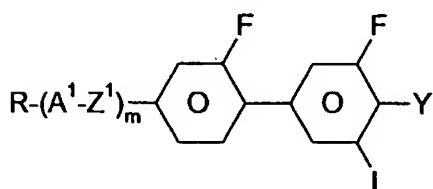
Schritt 1.3

BCD

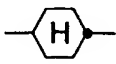
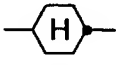
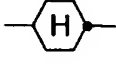
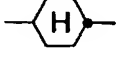
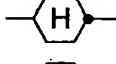
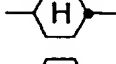
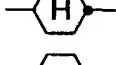
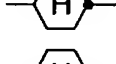


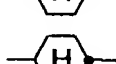
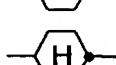
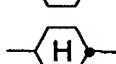
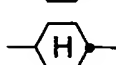
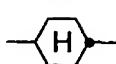
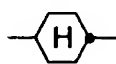
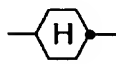
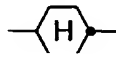

0,124 mol B, 0,124 mol C, 0,005 mol DMAP werden in 200 ml Toluol unter Rühren in einer N₂-Atmosphäre vorgelegt und mit einer Lösung bestehend aus 0,140 mol DCC in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur tropfenweise versetzt. Der Bodensatz wird nach beendeter Zugabe von DCC abgesaugt, mit Toluol gewaschen. Das Kristallisat wird aus n-Hexan umkristallisiert.

K 50 N 73, 6 l; Δn = 0,11; Δε = 16,46.

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel

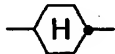
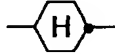
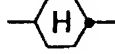
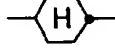
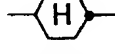
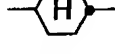
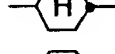





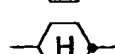
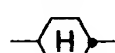
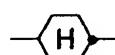
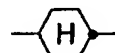
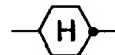
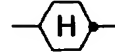
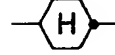



hergestellt:

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃		F	H	5
CH ₃		F	F	
C ₂ H ₅		F	H	10
C ₂ H ₅		F	F	
n-C ₃ H ₇		F	H	15
n-C ₄ H ₉		F	H	
n-C ₄ H ₉		F	F	20
n-C ₅ H ₁₁		F	H	
n-C ₅ H ₁₁ ,		F	F	25
n-C ₆ H ₁₃		F	H	
n-C ₆ H ₁₃		F	F	30
CH ₂ =CH		F	H	
CH ₂ =CH		F	F	35
CH ₃ CH=CH		F	H	
CH ₃ CH=CH		F	F	40
CH ₃ O		F	H	
CH ₃ O		F	F	45
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		F	H	50
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		H	F	55


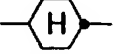
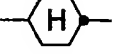
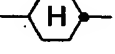
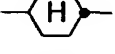
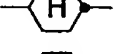







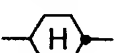




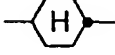

60

65

	R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L
5	CH ₃		OCF ₃	H
	CH ₃		OCF ₃	F
10	C ₂ H ₅		OCF ₃	H
	C ₂ H ₅		OCF ₃	F
15	n-C ₃ H ₇		OCF ₃	H
	n-C ₃ H ₇		OCF ₃	F
20	n-C ₄ H ₉		OCF ₃	H
	n-C ₄ H ₉		OCF ₃	F
25	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	H
	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	F
30	n-C ₆ H ₁₃		OCF ₃	H
	n-C ₆ H ₁₃		OCF ₃	F
35	CH ₂ =CH		OCF ₃	H
40	CH ₂ =CH		OCF ₃	F
	CH ₃ CH=CH		OCF ₃	H
45	CH ₃ CH=CH		OCF ₃	F
	CH ₃ O		OCF ₃	H
50	CH ₃ O		OCF ₃	F
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	H
55	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	F




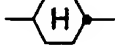
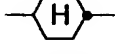
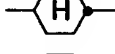






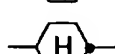
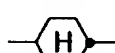
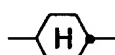
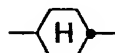
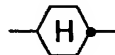

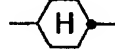

60

65

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃		OCHF ₂	H	5
CH ₃		OCHF ₂	F	
C ₂ H ₅		OCHF ₂	H	10
C ₂ H ₅		OCHF ₂	F	
n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	H	15
n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	F	
n-C ₄ H ₉		OCHF ₂	H	20
n-C ₄ H ₉		OCHF ₂	F	
n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	H	25
n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	F	
n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	H	30
n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	F	
CH ₂ =CH		OCHF ₂	H	35
CH ₂ =CH		OCHF ₂	F	
CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	H	40
CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	F	
CH ₃ O		OCHF ₂	H	45
CH ₃ O		OCHF ₂	F	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	H	50
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	F	

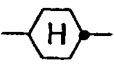
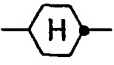
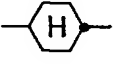

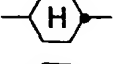
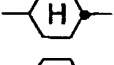
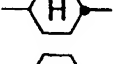
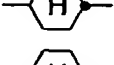


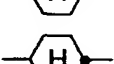
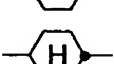
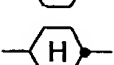
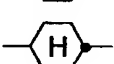
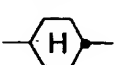

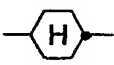
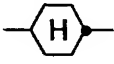
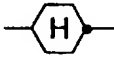

60

65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5	CH ₃		CN	H
	CH ₃		CN	F
10	C ₂ H ₅		CN	H
	C ₂ H ₅		CN	F
15	n-C ₃ H ₇		CN	H
	n-C ₃ H ₇		CN	F
20	n-C ₄ H ₉		CN	H
	n-C ₄ H ₉		CN	F
25	n-C ₅ H ₁₁		CN	H
	n-C ₅ H ₁₁		CN	F
30	n-C ₆ H ₁₁		CN	H
	n-C ₆ H ₁₁		CN	F
35	CH ₂ =CH		CN	H
40	CH ₂ =CH		CN	F
	CH ₃ CH=CH		CN	H
45	CH ₃ CH=CH		CN	F
	CH ₃ O		CN	H
50	CH ₃ O		CN	F
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	H
55	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	F

60

65

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	H	5
CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	H	10
C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	H	15
n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	H	20
n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H	25
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H	30
n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H	35
CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H	40
CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	H	45
CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	H	50
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	F	


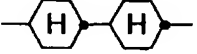

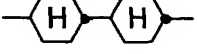
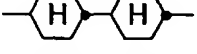
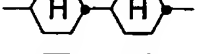







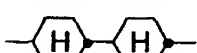
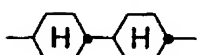


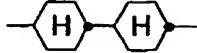


60

65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5	CH ₃		F	H
	CH ₃		F	F
10	C ₂ H ₅		F	H
	C ₂ H ₅		F	F
15	n-C ₃ H ₇		F	H
	n-C ₃ H ₇		F	F
20	n-C ₄ H ₉		F	H
	n-C ₄ H ₉		F	F
25	n-C ₅ H ₁₁		F	H
	n-C ₅ H ₁₁		F	F
30	n-C ₆ H ₁₃		F	H
	n-C ₆ H ₁₃		F	F
35	CH ₂ =CH		F	H
40	CH ₂ =CH		F	F
	CH ₃ CH=CH		F	H
45	CH ₃ CH=CH		F	F
	CH ₃ O		F	H
50	CH ₃ O		F	F
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		F	H
55	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		H	F

60

65

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃		OCF ₃	H	5
CH ₃		OCF ₃	F	
C ₂ H ₅		OCF ₃	H	10
C ₂ H ₅		OCF ₃	F	
n-C ₃ H ₇		OCF ₃	H	15
n-C ₃ H ₇		OCF ₃	F	
n-C ₄ H ₉		OCF ₃	H	20
n-C ₄ H ₉		OCF ₃	F	
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	H	25
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	F	
n-C ₆ H ₁₃		OCF ₃	H	30
n-C ₆ H ₁₃		OCF ₃	F	
CH ₂ =CH		OCF ₃	H	35
CH ₂ =CH		OCF ₃	F	
CH ₃ CH=CH		OCF ₃	H	40
CH ₃ CH=CH		OCF ₃	F	
CH ₃ O		OCF ₃	H	45
CH ₃ O		OCF ₃	F	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	H	50
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	F	

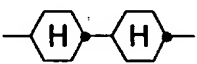
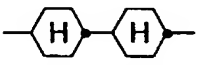
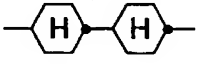
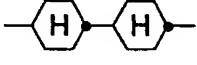
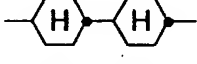
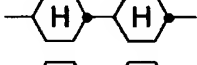
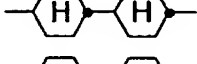






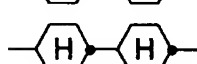
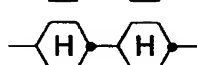
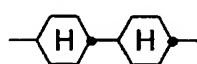
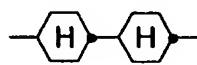
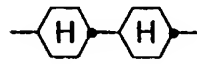
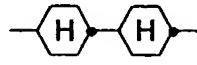

60

65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5	CH ₃		OCHF ₂	H
	CH ₃		OCHF ₂	F
10	C ₂ H ₅		OCHF ₂	H
	C ₂ H ₅		OCHF ₂	F
15	n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	H
	n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	F
20	n-C ₄ H ₉		OCHF ₂	H
	n-C ₄ H ₉		OCHF ₂	F
25	n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	H
	n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	F
30	n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	H
	n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	F
35	CH ₂ =CH		OCHF ₂	H
	CH ₂ =CH		OCHF ₂	F
40	CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	H
	CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	F
45	CH ₃ O		OCHF ₂	H
	CH ₃ O		OCHF ₂	F
50	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	H
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	F

60

65

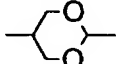
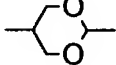
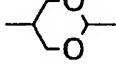
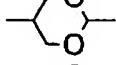
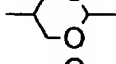
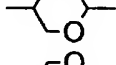
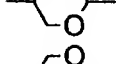
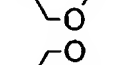
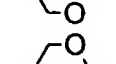
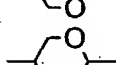
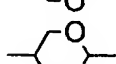
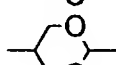
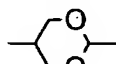
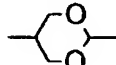
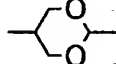
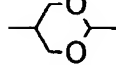
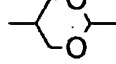
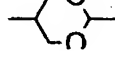

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃		CN	H	5
CH ₃		CN	F	
C ₂ H ₅		CN	H	10
C ₂ H ₅		CN	F	
n-C ₃ H ₇		CN	H	15
n-C ₃ H ₇		CN	F	
n-C ₄ H ₉		CN	H	20
n-C ₄ H ₉		CN	F	25
n-C ₅ H ₁₁		CN	H	
n-C ₅ H ₁₁		CN	F	30
n-C ₈ H ₁₁		CN	H	
n-C ₈ H ₁₁		CN	F	35
CH ₂ =CH		CN	H	
CH ₂ =CH		CN	F	40
CH ₃ CH=CH		CN	H	
CH ₃ CH=CH		CN	F	45
CH ₃ O		CN	H	
CH ₃ O		CN	F	50
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	H	55
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	F	60

65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5	CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	F
10	C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	F
15	n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	F
20	n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	F
25	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F
30	n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F
35	CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F
40	CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F
45	CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	F
50	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	H
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	F

60

65

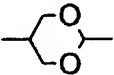
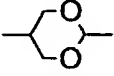
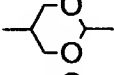
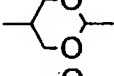
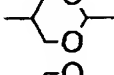
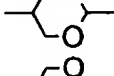
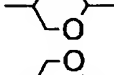
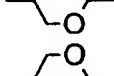
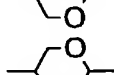
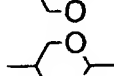
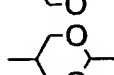
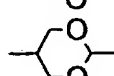
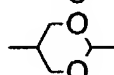
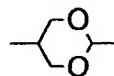
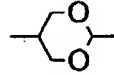
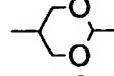
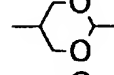
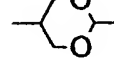

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃		F	H	5
CH ₃		F	F	
C ₂ H ₅		F	H	10
C ₂ H ₅		F	F	15
n-C ₃ H ₇		F	H	
n-C ₃ H ₇		F	F	20
n-C ₄ H ₉		F	H	
n-C ₄ H ₉		F	F	25
n-C ₅ H ₁₁		F	H	30
n-C ₅ H ₁₁		F	F	
n-C ₆ H ₁₃		F	H	35
n-C ₆ H ₁₃		F	F	40
CH ₂ =CH		F	H	
CH ₂ =CH		F	F	45
CH ₃ CH=CH		F	H	
CH ₃ CH=CH		F	F	50
CH ₃ O		F	H	55
CH ₃ O		F	F	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		F	H	60

65

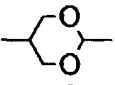
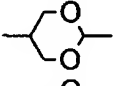
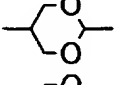
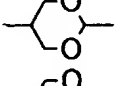
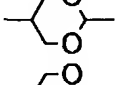
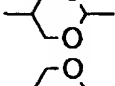
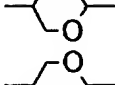
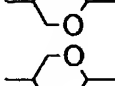
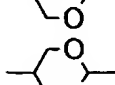
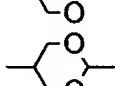
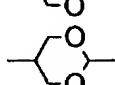
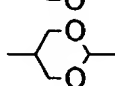
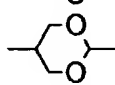
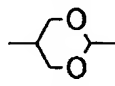
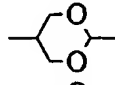
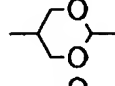
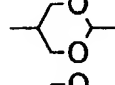
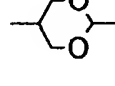

	R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5	$CH_3CH_2OCH_2$		H	F
	CH_3		OCF_3	H
10	CH_3		OCF_3	F
	C_2H_5		OCF_3	H
15	C_2H_5		OCF_3	F
20	$n-C_3H_7$		OCF_3	H
	$n-C_3H_7$		OCF_3	F
25	$n-C_4H_9$		OCF_3	H
	$n-C_4H_9$		OCF_3	F
30	$n-C_5H_{11}$		OCF_3	H
35	$n-C_5H_{11}$		OCF_3	F
	$n-C_6H_{13}$		OCF_3	H
40	$n-C_6H_{13}$		OCF_3	F
45	$CH_2=CH$		OCF_3	H
	$CH_2=CH$		OCF_3	F
50	$CH_3CH=CH$		OCF_3	H
	$CH_3CH=CH$		OCF_3	F
55	CH_3O		OCF_3	H
60	CH_3O		OCF_3	F

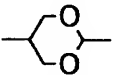
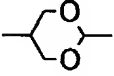
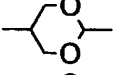
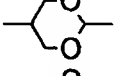
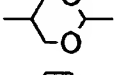
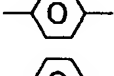
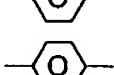
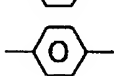
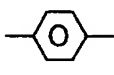
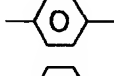
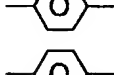
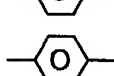
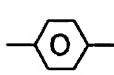
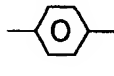
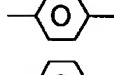
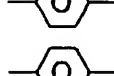
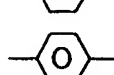



65











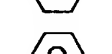
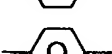
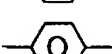
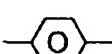



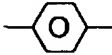


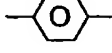

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	H	5
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	F	
CH ₃		OCHF ₂	H	10
CH ₃		OCHF ₂	F	15
C ₂ H ₅		OCHF ₂	H	
C ₂ H ₅		OCHF ₂	F	20
n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	H	
n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	F	25
n-C ₄ H ₉		OCHF ₂	H	30
n-C ₄ H ₉		OCHF ₂	F	
n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	H	35
n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	F	40
n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	H	
n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	F	45
CH ₂ =CH		OCHF ₂	H	
CH ₂ =CH		OCHF ₂	F	50
CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	H	55
CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	F	
CH ₃ O		OCHF ₂	H	60


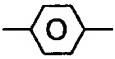

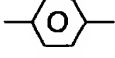
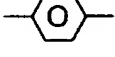
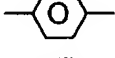
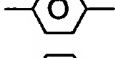


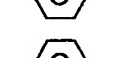
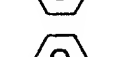
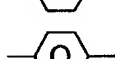
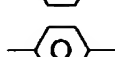
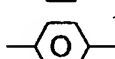
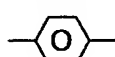
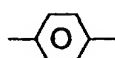
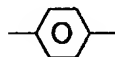
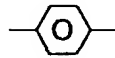
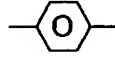
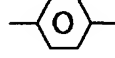
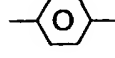

	R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L
5	CH ₃ O		OCHF ₂	F
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	H
10	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	F
	CH ₃		CN	H
15	CH ₃		CN	F
	C ₂ H ₅		CN	H
20	C ₂ H ₅		CN	F
	n-C ₃ H ₇		CN	H
	n-C ₃ H ₇		CN	F
30	n-C ₄ H ₉		CN	H
	n-C ₄ H ₉		CN	F
35	n-C ₅ H ₁₁		CN	H
40	n-C ₅ H ₁₁		CN	F
	n-C ₆ H ₁₁		CN	H
45	n-C ₆ H ₁₁		CN	F
	CH ₂ =CH		CN	H
	CH ₂ =CH		CN	F
55	CH ₃ CH=CH		CN	H
60	CH ₃ CH=CH		CN	F

65

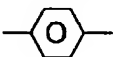
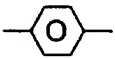

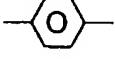
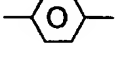
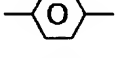
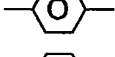




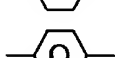
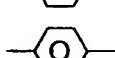
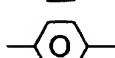
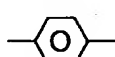
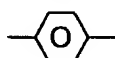
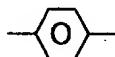
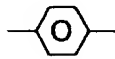
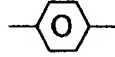
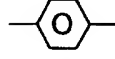
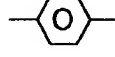

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
CH ₃ O		CN	H	5
CH ₃ O		CN	F	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	H	10
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	F	15
CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	H	
CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	F	20
C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	H	
C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	F	25
n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	H	30
n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	H	35
n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H	40
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F	45
n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H	
n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F	50
CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H	55
CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F	
CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H	60




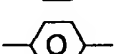
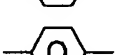
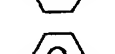



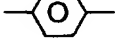





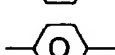
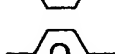


	R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L
5	CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	H
10	CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	H
15	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	F
20	CH ₃		F	H
	CH ₃		F	F
25	C ₂ H ₅		F	H
	C ₂ H ₅		F	F
30	n-C ₃ H ₇		F	H
	n-C ₃ H ₇		F	F
35	n-C ₄ H ₉		F	H
	n-C ₄ H ₉		F	F
40	n-C ₅ H ₁₁		F	H
	n-C ₅ H ₁₁		F	F
45	n-C ₆ H ₁₃		F	H
	n-C ₆ H ₁₃		F	F
50	CH ₂ =CH		F	H
55	CH ₂ =CH		F	F
	CH ₃ CH=CH		F	H
60				
65				

R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L	
CH ₃ CH=CH		F	F	5
CH ₃ O		F	H	
CH ₃ O		F	F	10
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		F	H	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		H	F	15
CH ₃		OCF ₃	H	
CH ₃		OCF ₃	F	20
C ₂ H ₅		OCF ₃	H	
C ₂ H ₅		OCF ₃	F	25
n-C ₃ H ₇		OCF ₃	H	
n-C ₃ H ₇		OCF ₃	F	30
n-C ₄ H ₉		OCF ₃	H	
n-C ₄ H ₉		OCF ₃	F	35
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	H	
n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	F	40
n-C ₆ H ₁₃		OCF ₃	H	
n-C ₈ H ₁₃		OCF ₃	F	45
CH ₂ =CH		OCF ₃	H	50
CH ₂ =CH		OCF ₃	F	
CH ₃ CH=CH		OCF ₃	H	55
CH ₃ CH=CH		OCF ₃	F	
CH ₃ O		OCF ₃	H	60
				65

	R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5	CH ₃ O		OCF ₃	F
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	H
10	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₃	F
	CH ₃		OCHF ₂	H
15	CH ₃		OCHF ₂	F
	C ₂ H ₅		OCHF ₂	H
20	C ₂ H ₅		OCHF ₂	F
	n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	H
25	n-C ₃ H ₇		OCHF ₂	F
	n-C ₄ H ₉ ³		OCHF ₂	H
30	n-C ₄ H ₉		OCHF ₂	F
	n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	H
35	n-C ₅ H ₁₁		OCHF ₂	F
	n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	H
40	n-C ₆ H ₁₁		OCHF ₂	F
	CH ₂ =CH		OCHF ₂	H
45	CH ₂ =CH		OCHF ₂	F
	CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	H
50	CH ₃ CH=CH		OCHF ₂	F
	CH ₃ O		OCHF ₂	H
55	CH ₃ O		OCHF ₂	F
60	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	H

65

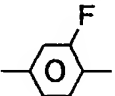
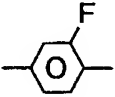
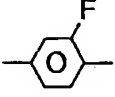
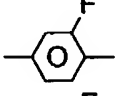
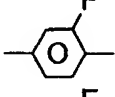
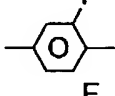
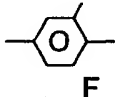
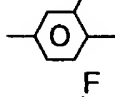
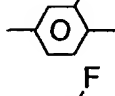
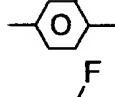
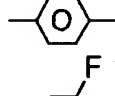
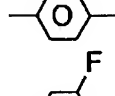
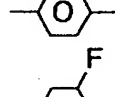
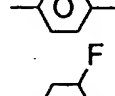
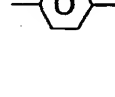
R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L	
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCHF ₂	F	5
CH ₃		CN	H	
CH ₃		CN	F	10
C ₂ H ₅		CN	H	
C ₂ H ₅		CN	F	15
n-C ₃ H ₇		CN	H	
n-C ₃ H ₇		CN	F	20
n-C ₄ H ₉		CN	H	
n-C ₄ H ₉		CN	F	25
n-C ₅ H ₁₁		CN	H	
n-C ₅ H ₁₁		CN	F	30
n-C ₆ H ₁₁		CN	H	
n-C ₆ H ₁₁		CN	F	35
CH ₂ =CH		CN	H	
CH ₂ =CH		CN	F	40
CH ₃ CH=CH		CN	H	
CH ₃ CH=CH		CN	F	45
CH ₃ O		CN	H	
CH ₃ O		CN	F	50
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	H	55
CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	F	
CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	H	60
				65

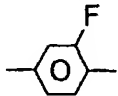
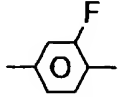
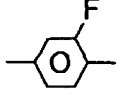
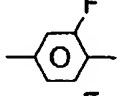
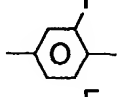
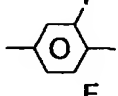
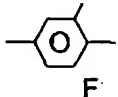
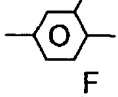
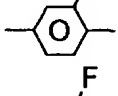
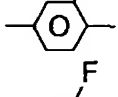
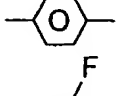
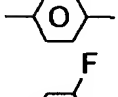
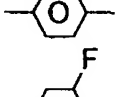
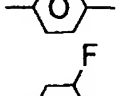
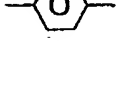
	R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L
5	CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	H
10	C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	H
15	n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	H
20	n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H
25	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H
30	n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H
35	CH ₂ =CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	H
40	CH ₃ CH=CH		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	H
45	CH ₃ O		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	H
50	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		OCF ₂ CHFCH ₃	F

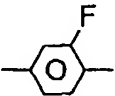
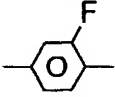
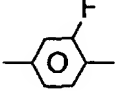
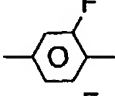
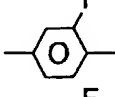
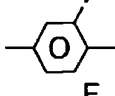
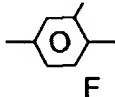
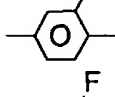
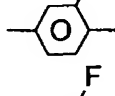
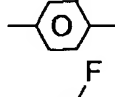
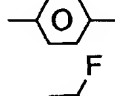
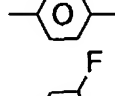
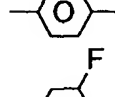
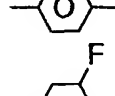
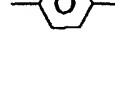
55

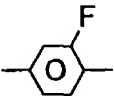
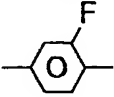
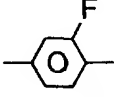
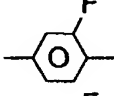
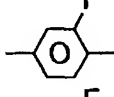
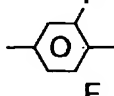
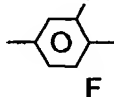
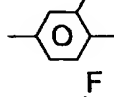
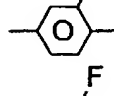
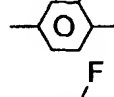
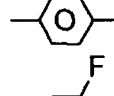
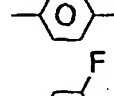
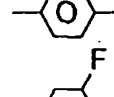
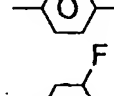
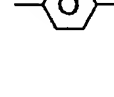
60

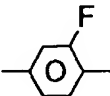
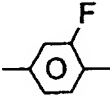
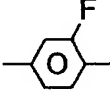
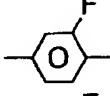
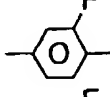
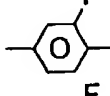
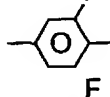
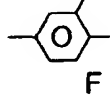
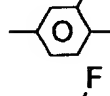
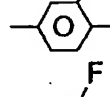
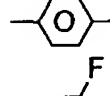
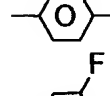
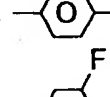
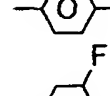
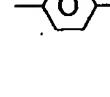
65

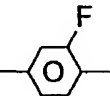
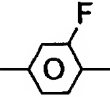
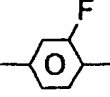
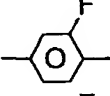
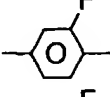
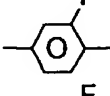
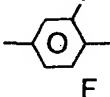
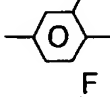
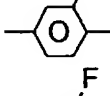
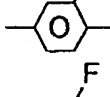
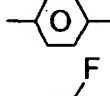
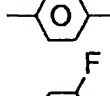
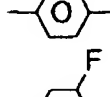
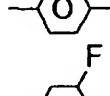
R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L	
CH ₃		F	H	5
CH ₃		F	F	10
C ₂ H ₅		F	H	15
C ₂ H ₅		F	F	20
n-C ₃ H ₇		F	H	25
n-C ₄ H ₉		F	H	30
n-C ₄ H ₉ ,		F	F	35
n-C ₅ H ₁₁		F	H	40
n-C ₅ H ₁₁		F	F	45
n-C ₆ H ₁₃		F	H	50
n-C ₆ H ₁₃		F	F	55
CH ₂ =CH		F	H	60
CH ₂ =CH		F	F	65
CH ₃ CH=CH		F	H	
CH ₃ CH=CH		F	F	

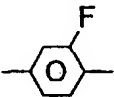
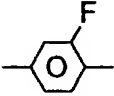
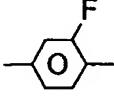
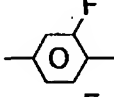
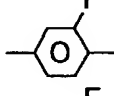
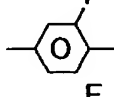
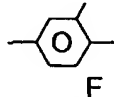
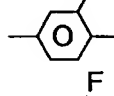
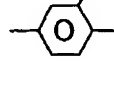
	R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L
5	CH ₃ O		F	H
10	CH ₃ O		F	F
15	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		F	H
20	CH ₃		H	F
25	CH ₃		OCF ₃	H
30	C ₂ H ₅		OCF ₃	F
35	C ₂ H ₅		OCF ₃	H
40	C ₂ H ₅		OCF ₃	F
45	n-C ₃ H ₇		OCF ₃	H
50	n-C ₃ H ₇		OCF ₃	F
55	n-C ₄ H ₉		OCF ₃	H
60	n-C ₄ H ₉		OCF ₃	F
65	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	H
	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₃	F
	n-C ₆ H ₁₃		OCF ₃	H

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
$n-C_6H_{13}$		OCF_3	F	5
$CH_2=CH$		OCF_3	H	10
$CH_2=CH$		OCF_3	F	15
$CH_3CH=CH$		OCF_3	H	20
$CH_3CH=CH$		OCF_3	F	25
CH_3O		OCF_3	H	30
CH_3O		OCF_3	F	35
$CH_3CH_2OCH_2$		OCF_3	H	40
$CH_3CH_2OCH_2$		OCF_3	F	45
CH_3		$OCHF_2$	H	50
CH_3		$OCHF_2$	F	55
C_2H_5		$OCHF_2$	H	60
C_2H_5		$OCHF_2$	F	65
$n-C_3H_7$		$OCHF_2$	H	
$n-C_3H_7$		$OCHF_2$	F	

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5 $n-C_4H_9$		$OCHF_2$	H
$n-C_4H_9$		$OCHF_2$	F
10 $n-C_5H_{11}$		$OCHF_2$	H
$n-C_5H_{11}$		$OCHF_2$	F
15 $n-C_6H_{11}$		$OCHF_2$	H
$n-C_6H_{11}$		$OCHF_2$	F
20 $CH_2=CH$		$OCHF_2$	H
$CH_2=CH$		$OCHF_2$	F
25 $CH_3CH=CH$		$OCHF_2$	H
$CH_3CH=CH$		$OCHF_2$	F
30 CH_3O		$OCHF_2$	H
CH_3O		$OCHF_2$	F
35 $CH_3CH_2OCH_2$		$OCHF_2$	H
$CH_3CH_2OCH_2$		$OCHF_2$	F
40 CH_3		CN	H

R	-(A ¹ -Z ¹) _m -	Y	L	
CH ₃		CN	F	5
C ₂ H ₅		CN	H	10
C ₂ H ₅		CN	F	15
n-C ₃ H ₇		CN	H	20
n-C ₃ H ₇		CN	F	25
n-C ₄ H ₉		CN	H	30
n-C ₄ H ₉ ,		CN	F	35
n-C ₅ H ₁₁		CN	H	40
n-C ₅ H ₁₁		CN	F	45
n-C ₆ H ₁₁		CN	H	50
n-C ₆ H ₁₁		CN	F	55
CH ₂ =CH		CN	H	60
CH ₂ =CH		CN	F	65
CH ₃ CH=CH		CN	H	
CH ₃ CH=CH		CN	F	

	R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L
5	CH ₃ O		CN	H
10	CH ₃ O		CN	F
15	CH ₃ CH ₂ OCH ₂		CN	H
20	CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	H
25	CH ₃		OCF ₂ CHFCH ₃	F
30	C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	H
35	C ₂ H ₅		OCF ₂ CHFCH ₃	F
40	n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	H
45	n-C ₃ H ₇		OCF ₂ CHFCH ₃	F
50	n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	H
55	n-C ₄ H ₉		OCF ₂ CHFCH ₃	F
60	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H
65	n-C ₅ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	F
	n-C ₆ H ₁₁		OCF ₂ CHFCH ₃	H

R	$-(A^1-Z^1)_m-$	Y	L	
$n-C_8H_{11}$		OCF_2CHFCH_3	F	5
$CH_2=CH$		OCF_2CHFCH_3	H	10
$CH_2=CH$		OCF_2CHFCH_3	F	15
$CH_3CH=CH$		OCF_2CHFCH_3	H	20
$CH_3CH=CH$		OCF_2CHFCH_3	F	25
CH_3O		OCF_2CHFCH_3	H	30
CH_3O		OCF_2CHFCH_3	F	35
$CH_3CH_2OCH_2$		OCF_2CHFCH_3	H	40
$CH_3CH_2OCH_2$		OCF_2CHFCH_3	F	

Mischungsbeispiele

Beispiel A

BCH-32	5,00%	45
CCP-2F.F.F	11,00%	
CCP-3F.F.F	10,00%	
CCP-30CF ₃	8,00%	
CCP-40CF ₃	2,00%	
CGU-2-F	10,00%	50
CGU-3-F	10,00%	
CGU-5-F	4,00%	
CCZU-2-F	5,00%	
CCZU-3-F	15,00%	55
CZGU-2-F	9,00%	
CZGU-3-F	11,00%	

S → N: -40,0°C

Klärpunkt: +67,5°C

 Δn [589 nm, 20°C]: +0,0958d · Δn [μm, 20°C]: 0,50

Twist [°]: 90

V₁₀ [V]: 0,9 s

65

DE 199 49 333 A 1

Beispiel B

	BCH-32	5,00%
	CCH-34	2,00%
5	CCP-2F.F.F	10,00%
	CCP-3F.F.F	8,00%
	CCP-30CF ₃	8,00%
	CCP-40CF ₃	4,00%
	CGU-2-F	10,00%
10	CGU-3-F	10,00%
	CGU-5-F	3,00%
	CCZU-2-F	5,00%
	CCZU-3-F	15,00%
	CZGU-2-F	9,00%
15	CZGU-3-F	11,00%

S → N: -40,0°C
 Klärpunkt: +70,5°C
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,0956
 d · Δn [μm, 20°C]: 0,50
 Twist [°]: 90
 V₁₀ [V]: 0,99

25 Beispiel C

	CCH-34	4,00%
	CCP-2F.F.F	6,00%
	CCP-3F.F.F	9,00%
30	CCP-30CF ₃	9,00%
	CCP-40CF ₃	7,00%
	CGU-2-F	10,00%
	CGU-3-F	10,00%
	CCZU-2-F	5,00%
35	CCZU-3-F	15,00%
	CCZU-5-F	3,00%
	CZGU-2-F	11,00%
	CZGU-3-F	11,00%

40 S → N: -40,0°C
 Klärpunkt: +73,5°C
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,0914
 d · Δn [μm, 20°C]: 0,50
 Twist [°]: 90
 45 V₁₀ [V]: 0,97

Beispiel D

50	BCH-32	5,00%
	BCH-2F.F	11,00%
	BCH-3F.F	10,00%
	CCP-30CF ₃	8,00%
	CCP-40CF ₃	2,00%
55	CGU-2-F	10,00%
	CGU-3-F	10,00%
	CGU-5-F	4,00%
	CCZU-2-F	5,00%
	CCZU-3-F	15,00%
60	CZGU-2-F	9,00%
	CZGU-3-F	11,00%

Klärpunkt: 75,1°C
 Δn [589 nm, 20°C]: 0,1083
 65 Δε [1 kHz, 20°C]: 11,2

DE 199 49 333 A 1

Beispiel E

CCH-34	4,00%	
CCP-2F.F.F	6,00%	
CCP-3F.F.F	9,00%	5
CCP-30CF ₃	11,00%	
CCP-40CF ₃	9,00%	
PCH-7F	6,00%	
CGU-3-F	10,00%	
CCZU-2-F	5,00%	10
CCZU-3-F	15,00%	
CCZU-5-F	3,00%	
CZGU-2-F	11,00%	
CZGU-3-F	11,00%	15

Klärpunkt: 74,3°C
 Δn [589 nm, 20°C]: 0,0812
 $\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20°C]: 10,2

Beispiel F

PCH-5F	3,20%	
CCP-20CF ₂ .F.F	17,04%	
CCP-30CF ₂ .F.F	16,00%	25
CCP-50CF ₂ .F.F	17,04%	
CUP-2F.F	5,36%	
CUP-3F.F	5,36%	
CBC-33F	5,36%	
CBC-53F	5,36%	30
CBC-55F	5,28%	
CZGU-3-F	20,00%	

Klärpunkt: +113,0°C
 $\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20°C]: +10,5

Beispiel G

CCH-34	6,00%	40
CC-3-V1	2,00%	
CCP-2F.F.F	7,00%	
CCP-3F.F.F	3,00%	
BCH-3F.F.F	2,00%	
CCP-20CF ₃	4,00%	45
CCP-30CF ₃	8,00%	
CCP-30CF ₃	5,00%	
CGU-2-F	11,00%	
CGU-3-F	10,00%	
CCZU-2-F	5,00%	50
CCZU-3-F	15,00%	
CCZU-5-F	2,00%	
CZGU-2-F	11,00%	
CZGU-3-F	9,00%	55

Beispiel H

CC-3-V1	10,00%	60
CCP-2F.F.F	7,00%	
CCP-3F.F.F	8,00%	
CCP-30CF ₃	8,00%	
CGU-2-F	10,00%	
CGU-3-F	10,00%	65
CCZU-2-F	5,00%	
CCZU-3-F	15,00%	

CCZU-5-F	5,00%
CZGU-2-F	11,00%
CZGU-3-F	11,00%

- 5 S → N [°C]: < -40
 Klärpunkt: +70,0°C
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,0905
 $\Delta \epsilon$ [1 kH₂, 20°C]:
 Rotationsviskosität γ [mPa · s, 20°C]: 147
- 10 d · Δn [20°C]: 0,50
 Twist [°]: 90
 V₁₀ [V]: 1,24

Beispiel I

15	CCH-34	2,00%
	CC-3-V1	9,00%
	CCP-2F.F.F	6,00%
	CCP-3F.F.F	9,00%
20	CCP-30CF ₃	7,00%
	CGU-2-F	10,00%
	CGU-3-F	10,00%
	CCZU-2-F	5,00%
	CCZU-3-F	15,00%
25	CCZU-5-F	5,00%
	CZGU-2-F	11,00%
	CZGU-3-F	11,00%

- 30 S → N [°C]: < -40
 Klärpunkt: +69,5°C
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,0897
 $\Delta \epsilon$ [1 kH₂, 20°C]:
 Rotationsviskosität γ [mPa · s, 20°C]:
- 35 d · Δn [20°C]: 0,50
 Twist [°]: 90
 V₁₀ [V]: 1,24

Beispiel J

40	CC-3-V1	8,00%
	CCP-2F.F.F	6,00%
	CCP-3F.F.F	11,00%
	CCP-30CF ₃	8,00%
45	CGU-2-F	10,00%
	CGU-3-F	10,00%
	CCZU-2-F	5,00%
	CCZU-3-F	15,00%
	CCZU-5-F	5,00%
50	CZGU-2-F	11,00%
	CZGU-3-F	11,00%

- 55 S → N [°C]: < -40
 Klärpunkt: +70,0°C
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,0907
 $\Delta \epsilon$ [1 kH₂, 20°C]:
 Rotationsviskosität γ [mPa · s, 20°C]: 153
 d · Δn [20°C]: 0,50
 Twist [°]: 90
- 60 V₁₀ [V]: 1,21

Beispiel K

65	CCH-34	5,00%
	CCP-2F.F.F	9,00%
	CCP-3F.F.F	8,00%

CCP-30CF ₃	9,00%
CCP-40CF ₃	6,00%
CGU-2-F	11,00%
CGU-3-F	10,00%
CCZU-2-F	5,00%
CCZU-3-F	15,00%
CCZU-5-F	2,00%
CZGU-2-F	11,00%
CZGU-3-F	9,00%

S → N [°C]: < -40

Klärpunkt: +70,0°C

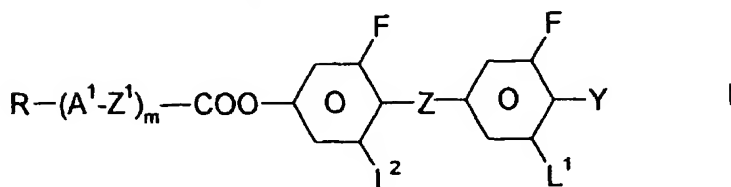
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,0895 $\Delta \varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:Rotationsviskosität γ [mPa · s, 20°C]: 155d · Δn [20°C]: 0,50

Twist [°]: 90

V₁₀ [V]: 1,22

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, $\text{---}\text{---}$, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A¹

(a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

(b) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

(c) 1,4-Cyclohexenylrest,

(d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a), (b) und (c) ein- oder mehrfach durch CN oder Fluor substituiert sein können,

Z und Z¹ jeweils unabhängig voneinander -COO-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C₂H₄-, -CH=CH-, -CF₂O-, -OCF₂-, C≡C-, -(CH₂)₄-, -CH=CHC₂H₄-, -C₂F₄ oder eine Einfachbindung,

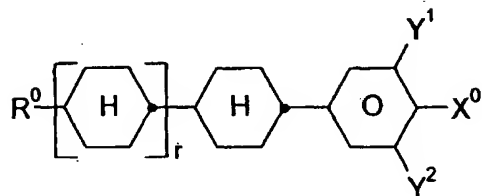
L¹ oder L² jeweils unabhängig voneinander H oder F,

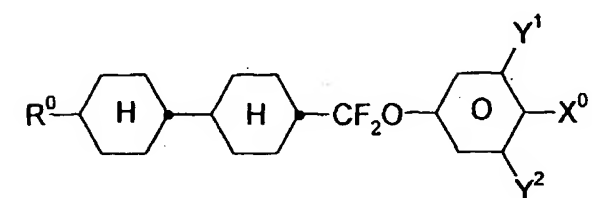
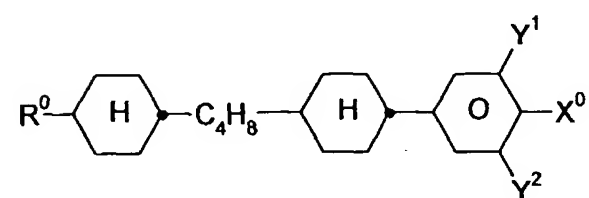
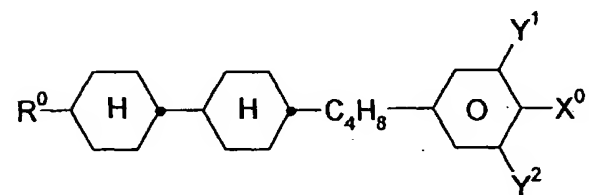
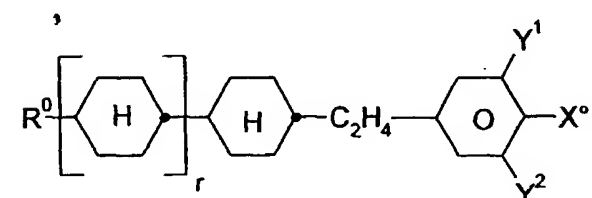
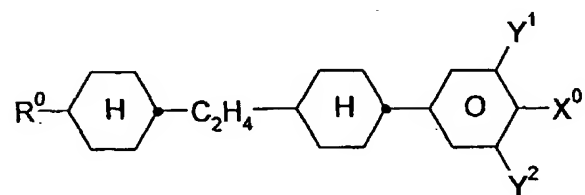
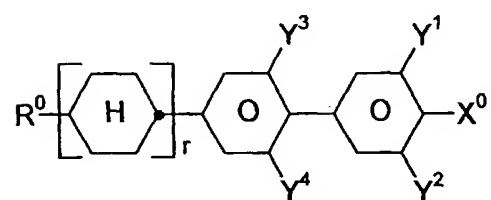
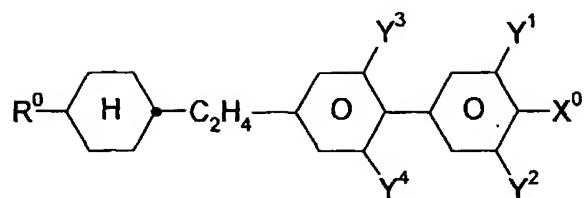
Y F, Cl, CN oder mit ein oder mehreren Halogenatomen substituierter Alkyl- oder Alkoxyrest, mit 1 bis 6 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere CH₂ Gruppen durch -O- oder -CH=CH- ersetzt sein können, so daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

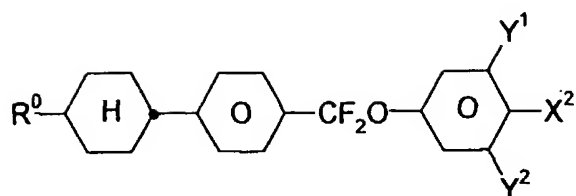
m 1 oder 2

bedeuten.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X und XI enthält:

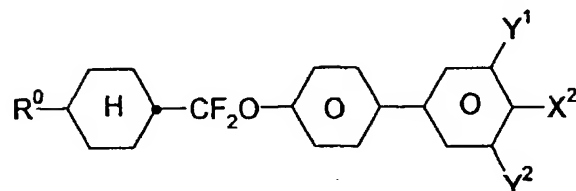






X

5



XI

10

15

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 : n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen,

X^0 : F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,

Y^1 bis Y^4 : jeweils unabhängig voneinander H oder F,

r: 0 oder 1.

20

3. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis XI zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-% beträgt.

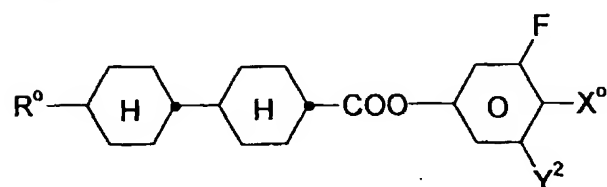
4. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

25

5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis XI im Gesamtgemisch 20 bis 80 Gew.-% beträgt.

6. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen der Formel E1

30



E1

35

enthält,

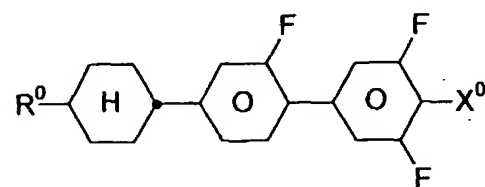
worin R^0 , X^0 und Y^2 die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

40

7. Medium nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß X^0 F oder OCF_3 und Y^2 H oder F bedeuten.

8. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen der Formel IVa

45



50

enthält,

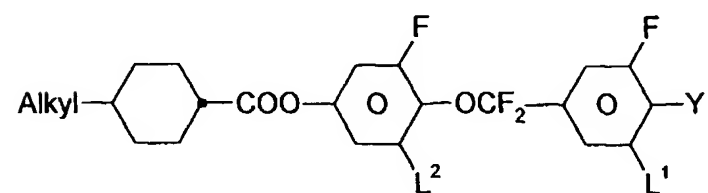
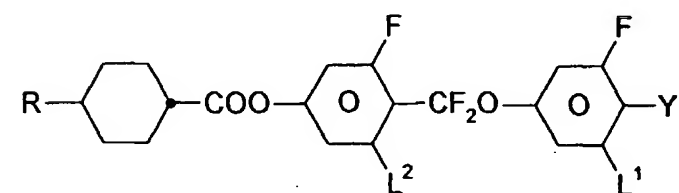
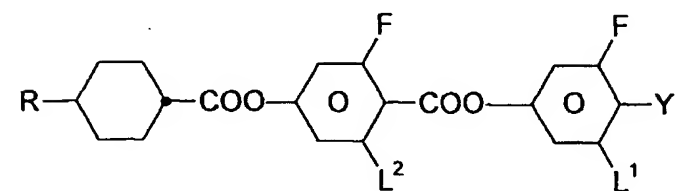
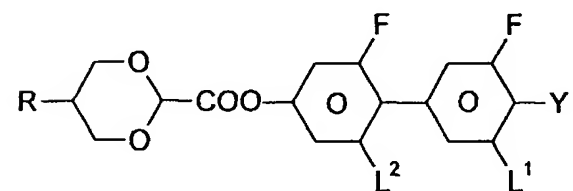
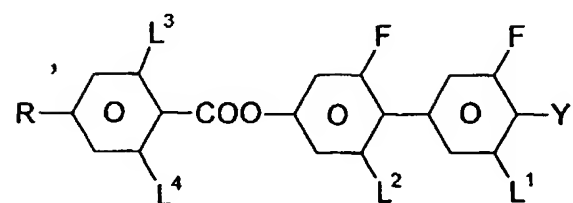
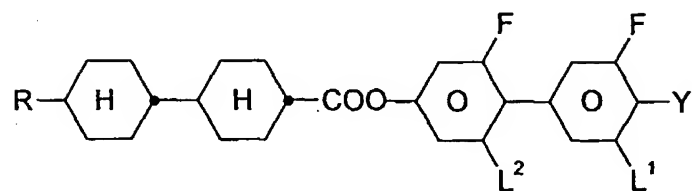
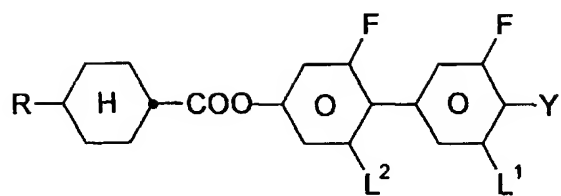
worin R^0 und X^0 die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

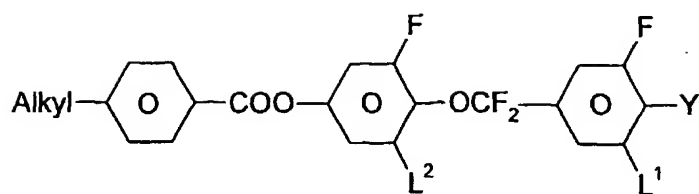
9. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel 1 ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen Ia bis Ih:

55

60

65



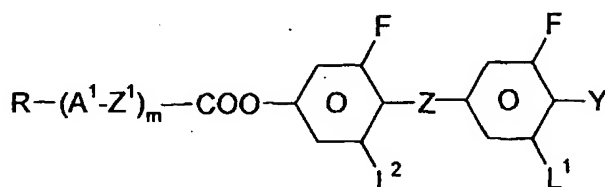
I_h

5

worin R, Y, L¹ und L² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und L³ und L⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

10

10. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel I




I

15

20

worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,  -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

25

A¹

(a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

(b) 1,4-Phenylene- oder 1,4-Naphthylene- rest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

30

(c) 1,4-Cyclohexenylene- rest,

(d) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a), (b) und (c) ein- oder mehrfach durch CN oder Fluor substituiert sein können,

Z und Z¹ jeweils unabhängig voneinander -COO-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -C₂H₄-, -CH=CH-, -CF₂O-, -OCF₂-, -C≡C-, -(CH₂)₄-, -CH=CHC₂H₄-, -C₂F₄ oder eine Einfachbindung,

35

L¹ oder L² jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Y F, Cl, CN oder mit ein oder mehreren Halogenatomen substituierter Alkyl- oder Alkoxyreste, worin auch ein oder mehrere CH₂ Gruppen durch -O- oder -CH=CH- ersetzt sein können, mit 1 bis 6 C-Atomen,

40

m 1 oder 2

bedeuten.

11. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 1 für elektrooptische Zwecke.

12. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1.

45

50

55

60

65